

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 246 979

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 33317

(54) Procédé d'élaboration de dispositifs semiconducteurs dans lequel des plaques de silicium ou de germanium sont découpées et dispositif semiconducteur élaboré ainsi.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). H 01 L 21/306.

(22) Date de dépôt 3 octobre 1974, à 14 h 59 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 3 octobre 1973, n. 73/13.572 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 2-5-1975.

(71) Déposant : Société dite : N.V. PHILIPS' GLOEI LAMPENFABRIEKEN, résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Georges Souquet, Société Civile S.P.I.D., 209, rue de l'Université, 75007 Paris.

L'invention concerne un procédé d'élaboration de dispositifs semiconducteurs, selon lequel des plaques de silicium et de germanium sont découpées. De plus l'invention concerne des dispositifs semiconducteurs élaborés ainsi. Il est connu d'utiliser des agents acides de découpage qui contiennent des ions de fluor et un agent d'oxydation. L'agent d'oxydation sert à ioniser les atomes de silicium ou de germanium et les ions de fluor servent à dissoudre les ions de silicium ou de germanium. Les ions de fluor sont dans ce cas en général fournis par de l'acide fluorhydrique. Comme agent d'oxydation on utilise en particulier de l'acide azotique et de l'eau oxygénée. Eventuellement on peut encore utiliser d'autres composants en solution aqueuse, qui ont une fonction stabilisante et/ou activateur et/ou régulatrice, par exemple l'acide acétique, l'iode etc. De tels traitements de découpage sont par exemple utilisés pour amincir les plaques précitées jusqu'à une épaisseur désirée ou pour leur donner une surface propre et/ou lisse. Suivant un mode connu de découpage les plaques sont collées par une face sur un support et l'autre face est soumise au traitement de découpage. De tels supports doivent pouvoir résister à l'agent de découpage fortement agressif ou ne pas être attaqués par celui-ci trop rapidement. La même chose est valable pour la colle à l'aide de laquelle les plaques sont fixées sur les supports. Pour d'autres traitements il peut encore être souhaitable que les plaques soient fixées sur le support. Dans ce cas également, le support et l'élément adhésif doivent satisfaire à des exigences de qualité suffisante par exemple en ce qui concerne la résistance contre les agents chimiques agressifs utilisés, contre les manipulations mécaniques et éventuellement d'autres traitements par exemple des traitements à des températures pas trop élevées, des traitements dans le vide, etc. Il peut également s'avérer souhaitable, en particulier lors de la présence locale de parties de dispositifs semiconducteurs déjà élaborées préalablement du côté du support, que l'on utilise un support transparent de sorte que par exemple la localisation de ces parties puissent être fixée sans enlever la plaque du support.

Pour satisfaire à ces exigences on doit souvent se contenter d'adhésifs qui présentent une dureté relativement

grande et qui pour la fixation de la plaque sur le support exigent une température relativement élevée pour être suffisamment fluide.

Pour le support on peut utiliser en particulier des matériaux hyalins à base d'oxyde de silicium et de silicate. Bien que de tels matériaux soient attaqués par l'acide fluorhydrique ils se dissolvent suffisamment lentement dans les décapants acides précités pour pouvoir être utilisés comme support pour les traitements de décapage précités. En particulier ceci est valable pour des décapants dont la teneur en agent d'oxydation est suffisamment élevée en comparaison de la teneur en acide fluorhydrique.

Des matériaux hyalins à base d'oxyde de silicium et de silicate sont relativement durs. En rapport avec la dureté de l'adhésif utilisé et de la température de collage relativement élevée par exemple d'au moins 100°C il peut se présenter par suite de différence dans le coefficient de dilatation de la plaque semiconductrice et du support en verre des tensions mécaniques indésirables qui peuvent entraîner des erreurs de structure dans la plaquette semiconductrice ou des endommagements s'accompagnent même parfois d'une rupture de la plaque et/ou du support. C'est ainsi qu'un support en quartz convient moins bien et que l'on donne la préférence à l'utilisation d'un support en verre avec un coefficient de dilatation mieux adapté au coefficient de dilatation du matériau semiconducteur. On a constaté que lors du décapage mince de plaques en silicium ou en germanium placées sur un support en verre en utilisant l'agent de décapage précité la profondeur de décapage sur toute la surface de la plaque n'est pas partout la même. En particulier avec des plaques de grands diamètres par exemple de plus de 1cm, il peut se présenter des différences notables de sorte que les surfaces planes initiales deviennent concaves ou convexes ou peuvent être courbées d'une autre façon alors que par exemple la plaque ne conserve pas partout la même épaisseur. Une telle irrégularité d'épaisseur peut être gênante pour les traitements ultérieurs de la plaque pour la fabrication de dispositifs semiconducteurs. Ceci peut être par exemple le cas lorsque le côté de la face décapé (ou la

surface) n'est pas restée entièrement plane, à l'aide d'un procédé de photorésist usuel on doit élaborer des parties d'élément de semiconducteur, ou de circuit intégré avec précision et de façon reproductible.

5 D'autre part une variation de l'épaisseur de la plaque peut être un inconvénient pour les dispositifs semiconducteurs élaborés à partir de cette plaque et pour les traitements de fabrications de ceux-ci.

10 Par exemple avec une cible en silicium ou en germanium une épaisseur uniforme est essentielle en relation avec une absorption uniforme pour n'importe quelle sorte de rayonnement tombant sur le côté situé à l'opposé du côté d'exploration aussi bien en ce qui concerne la mesure de cette absorption qu'en ce qui concerne la distance entre les endroits d'absorption et les jonctions p n les plus proches du côté de l'exploration.

15 D'autre part il peut s'avérer indispensable d'effectuer les opérations sur les deux côtés de la plaque entière, opérations qui doivent être corrélées avec précision entre elles par exemple l'élaboration de part et d'autre de zones coopérant entre elles ayant des propriétés de conduction déterminées et la séparation des parties de semiconducteur avec différentes unités de commutation, élaborées du côté où la plaque est fixée
20 au support, en traçant des rainures séparantes à partir du côté de la plaque située à l'opposé.

L'invention vise notamment à éliminer les inconvénients précités.

25 Conformément à l'invention un procédé d'élaboration de dispositifs semiconducteurs dans lequel au moins une plaque de silicium ou de germanium est fixée avec une face sur un support en verre, et après cela est décapée chimiquement dans un bain de décapage consistant en un décapant acide comprenant de l'acide fluorhydrique, et au moins un agent d'oxydation, est remarquable
30 en ce que le bain de décapage, préalablement à ce traitement de décapage reçoit une teneur en silicium. On a constaté que dans ce cas également des plaques ayant des dimensions d'au moins 1 cm par exemple des plaques en forme de disques avec des diamètres de 2,5 à 10 cm, peuvent être décapées régulièrement à
35 l'intérieur de tolérances sévères sur toute la plaque, par exemple avec des différences de moins de 5 % de l'épaisseur du matériau décapé.

La façon d'additionner le silicium peut se faire de

peut par exemple être ajouté sous une forme oxydée et également facilement accessible, par exemple sous forme d'un gel de silice ou d'oxyde de silicium finement divisé c'est-à-dire de préférence avec une grosseur de grains inférieure à 0,1 micron ou au moins avec en ce qui concerne le rapport de la superficie au volume (une porosité correspondante). Des matériaux de ce genre finement divisé sont normalement disponibles dans le commerce

En principe on peut également ajouter au liquide de décapage du silicium à partir de la phase gazeuse, par exemple sous la forme de tétrafluorure de silicium.

Il est cependant plus simple d'utiliser du tétrafluorure de silicium dissous dans de l'acide fluorhydrique concentré, donc sous forme liquide.

Il est également possible de dissoudre un peu de silicium élémentaire dans le liquide de décapage grâce à l'effet décapant du liquide lui-même. Suivant une forme de réalisation préférée de l'invention on peut utiliser un bain de décapage comprenant un liquide décapant déjà utilisé pour le décapage d'un ou de plusieurs corps en silicium destinés à former des dispositifs semiconducteurs soit en présence, soit en l'absence d'un support en verre. Suivant une forme de réalisation, on peut récupérer le liquide décapant cité en dernier lieu, par exemple déjà utilisé dans un procédé conforme à l'invention, en ajoutant la quantité utilisée de composants et/ou on peut ajouter un tel liquide décapant utilisé à un liquide de décapage non utilisé.

L'effet égalisateur décrit ci-dessus du silicium dissous sur la vitesse de décapage ne peut pas être déterminée avec certitude. Une possibilité est que des ions de sodium, qui sont incorporés au liquide de décapage par l'attaque du support en verre influence la vitesse de décapage. Etant donné qu'à la périphérie de la plaque par la proximité de la surface de verre mise à nu on peut s'attendre à une plus grande concentration en ions de sodium dans le liquide de décapage que dans le liquide de décapage sur des parties de surface de la plaque, situées plus centralement il pourrait se produire de ce fait une vitesse de décapage différente au centre et à la périphérie de la surface. En général les sortes de verre normal contiennent du sodium. Le verre utilisé avec le procédé envisagé conforme à l'invention est constitué

de préférence par une sorte de verre ayant un coefficient de dilatation approprié pour l'utilisation envisagée, qui diffère au maximum de 25 % de celle du matériau de la plaque. En particulier du pyrex constitue une sorte de verre approprié pour des
5 plaques de silicium.

En ce qui concerne la composition d'agent de décapage on peut dire ce qui suit. Il se produit successivement une oxydation du matériau de la plaque à l'aide de l'agent d'oxydation et une transformation du produit de l'oxydation en un produit
10 soluble. Pour la vitesse de décapage la moins rapide de ces réactions partielles est déterminante. Pour un excès suffisamment grand de l'acide fluorhydrique actif par rapport à l'agent d'oxydation, la concentration de l'agent d'oxydation est déterminante. Pour un excès suffisamment grand de l'agent d'oxydation
15 disponible par rapport à l'acide fluorhydrique actif la concentration de l'acide fluorhydrique actif est déterminante.

Cependant seule la concentration de l'acide fluorhydrique actif est déterminante pour l'attaque du support de verre. Si dans le liquide de décapage on choisit une teneur en
20 acide fluorhydrique élevée par rapport à la teneur en agent d'oxydation, cela est moins favorable en rapport avec l'attaque relativement plus forte du verre que lors du choix d'une teneur élevée en agent d'oxydation par rapport à la teneur en acide fluorhydrique actif. De préférence on choisit pour cette raison la teneur en agent d'oxydation par rapport à la teneur en
25 acide fluorhydrique actif suffisamment élevée de façon que la vitesse de décapage du matériau de la plaque devienne fonction de la teneur en acide fluorhydrique actif. Dans le cas où l'agent d'oxydation est constitué par du HNO_3 , il faut à cet
30 effet suivant une forme de réalisation préférée de l'invention que la quantité en poids de HNO_3 soit supérieure à $2/3 \times$, de préférence $1 \times$ la quantité en poids en HF actif. La quantité en poids de HF actif est la quantité de HF utilisée initialement comme acide fluorhydrique, et qui préalablement à l'opération
35 de décapage n'est pas utilisée pour la liaison du silicium sous la forme de H_2SiF_6 , ou pour la liaison du germanium.

La quantité de silicium que l'on peut utiliser en pratique préalablement au traitement de décapage dans le liquide de décapage pour un effet égalisateur favorable sur le décapage

de plaques relativement grandes n'est pas très critique. Au minimum la quantité de silicium ne doit être que suffisante pour lier le sodium qui au départ par l'attaque du verre du support en verre se dissout. Cette quantité est cependant extrêmement faible et en pratique on utilise en général de plus grandes quantités de silicium dans l'agent de décapage. Il faut par ailleurs veiller après la formation du $H_2 SiF_6$ à ce qu'il reste suffisamment d'acide fluorhydrique actif pour l'effet décapant.

Le procédé conforme à l'invention est particulièrement utile pour les cas décrits ci-dessus de décapage lisse et de décapage d'amincissement lors de la fabrication de dispositifs semiconducteurs en particulier des dispositifs semiconducteurs comme une cible en silicium ou en germanium pour un tube de prise de vue. Une autre application est l'élaboration locale de part et d'autre de parties de dispositifs semiconducteurs comme l'élaboration locale par exemple par alliage, diffusion et/ou implantation d'ions de zones et/ou de contacts dont les positions de part et d'autre de la plaque doivent être corrélées entre elles avec précision. D'autre part le procédé est utile pour amincir des parties de la plaque qui au moins du côté du support sont munies de zones locales, de contacts, etc., de les séparer les unes des autres, après le décapage d'amincissement, par un décapage local en particulier avec des méthodes de décapage anisotrope. Cette méthode de décapage anisotrope est en particulier importante pour la réalisation de circuits intégrés avec des flots qui par l'isolation de l'air sont séparés les uns des autres et qui sont reliés par des conducteurs du type "beam-leads" c'est-à-dire des couches conductrices d'épaisseur suffisante pour la liaison mécanique des flots. Après que les éléments de circuit et les "beam-leads" ont été élaborés à un côté de la plaque de silicium orientée suivant un plan { 100 } et, après le décapage d'amincissement, conformément à l'invention à partir du côté situé à l'opposé de celui où se trouvent les éléments et les "beam-leads", appelé par la suite "face arrière", de ce côté la plaque est munie d'une configuration de masquage pour le décapage anisotrope des rainures séparantes. Pour l'aliment de la configuration de masquage la plaque semiconductrice peut être irradiée à l'aide de rayonnement infrarouge alors que dans ce cas la position

des "beam-leads" est visible à partir de la face arrière. Dans ce cas on utilise la perméabilité du support en verre au rayonnement infrarouge.

5 On va maintenant décrire l'invention en illustrant ladite invention à l'aide d'un exemple de réalisation.

Une plaque circulaire en silicium de type n monocristallin ayant une épaisseur uniforme de 250 μ et un diamètre d'environ 50 mm est collée à l'aide d'un adhésif thermoplastique approprié d'un côté sur le côté plan d'une plaque de verre en
10 pyrex ronde avec un diamètre d'environ 60 mm à une température de 250° C.

La plaque est ensuite décapée dans un bain formé par un mélange de :

15 180 ml d'acide nitrique concentré (72 % en poids de HNO_3).

30 ml d'acide fluorhydrique concentré (50 % en poids HF).

et 80 ml d'acide acétique cristallisable (99 % en poids de H_3CCOOH), après quoi de l'oxyde de silicium très finement
20 divisé connu dans le commerce sous le nom de "aerosil" est dissout dans le mélange. Le décapage peut se faire dans un dispositif appelé "timbale" tourante. A cet effet l'ensemble de la plaque et du support avec le côté du support sur une plaque de protection en forme de disque, par exemple en acier
25 inoxydable, avec un diamètre de plus de 6 mm, est collé à l'aide d'une cire appropriée fondant à une température basse. Cette plaque protège le côté du support de verre situé à l'opposé de la plaque de silicium.

Comme timbale on utilise une timbale cylindrique en
30 matière synthétique avec un diamètre intérieur d'environ 10 cm qui est placé dans un support rotatif dans une position inclinée alors que la timbale peut tourner autour de son axe. La plaque de protection en forme de disque est placée sur le fond de la timbale avec la plaque de silicium dirigée vers le haut après
35 quoi le liquide de décapage est inversé dans la timbale et on fait tourner celui-ci autour de son axe avec une vitesse de l'ordre d'environ 200 tours par minute. Après le décapage de la plaque pendant 25 minutes on observe que l'épaisseur a diminué de

façon régulière de 250 microns à 40 microns alors qu'il se présentait des variations d'épaisseur de 5 microns au maximum.

Pour la comparaison de ce traitement de décapage réalisé suivant l'invention, la même procédure est suivie avec une plaque de silicium de type indentique et de dimensions indentiques alors que dans l'agent de décapage de la composition précité on n'a pas fait dissoudre d'oxyde de silicium. Après 20 minutes de décapage la surface plane initiale est devenue convexe alors que l'épaisseur de la plaque à la périphérie s'élève à environ 40 microns et au centre à 65 microns.

REVENDEICATIONS :

1. Procédé d'élaboration de dispositifs semiconducteurs dans lequel au moins une plaque de silicium ou de germanium est fixée avec une face sur un support en verre et après
5 cela est décapée chimiquement dans un bain de décapage consistant en un décapant acide comprenant de l'acide fluorhydrique, et au moins un agent d'oxydation, ce procédé étant caractérisé en ce que le bain de décapage, préalablement à ce traitement de décapage reçoit une teneur en silicium.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en silicium dans le bain de décapage est obtenue par la dissolution de gel de silice.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en silicium est obtenue par dissolution
15 d'oxyde de silicium finement divisé avec une grosseur de particules inférieure à 0,1 micron ou une porosité correspondante entre en ce qui concerne le rapport de la superficie au volume.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que préalablement au traitement de décapage on dissout
20 un peu de silicium élémentaire dans le bain de décapage.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la dissolution du silicium élémentaire se fait par le décapage d'un ou plusieurs corps en silicium destiné au dispositif semiconducteur.
- 25 6 Procédé selon l'une des revendications 1, 4 ou 5, caractérisé en ce que le bain de décapage est obtenu en complétant dans un agent de décapage acide utilisé pour le décapage du silicium sur la base d'acide fluorhydrique et un agent d'oxydation, la quantité de composants utilisés.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications 1, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que l'addition se fait en ajoutant à un liquide de décapage non utilisé un liquide de décapage utilisé.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de HF actif dans le bain
35 de décapage par rapport à la quantité d'agent d'oxydation dans le bain de décapage est telle que la teneur en HF actif détermine la vitesse du décapage du silicium (entre autre).

9. Procédé selon la revendication 8 pour le décapage de plaques de silicium à l'aide d'un bain de décapage contenant du HF et du HNO_3 ce procédé étant caractérisé en ce que la quantité en poids de HNO_3 est supérieure au 2/3 de la quantité en poids de HF actif.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité en poids de HNO_3 est au moins égale à la quantité en poids du HF actif.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le support en verre contient du sodium.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le support en verre a un coefficient de dilatation qui s'écarte au maximum de 25% de celui du matériau.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la plaque à décaper a au maximum une dimension d'au moins 1cm.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que un matériau de plaque est enlevé par un décapage sur une épaisseur d'au moins 50 microns.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la plaque du côté situé vers le support en verre comporte un ou plusieurs éléments semiconducteurs.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la plaque comporte du côté dirigé vers le support des "beam-leads".
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le traitement de décapage avec le décapant acide est suivi par le décapage anisotrope locale de rainures.
18. Dispositif semiconducteur réalisé en appliquant un procédé suivant l'une des revendications 1 à 17.